

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. Г. БУЛАХ, А. А. ЗОЛОТАРЁВ, В. Г. КРИВОВИЧЕВ

**СТРУКТУРА, ИЗОМОРФИЗМ, ФОРМУЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ
МИНЕРАЛОВ**

Санкт-Петербург

2014

ББК 26.31
Б90

Рецензенты: д-р геол.-минерал. наук, проф. *М. А. Иванов* (Национ. минер.-сырьевой ун-т «Горный»); д-р геол.-минерал. наук, проф. *А. И. Брусицын* (С.-Петерб. гос. ун-т)

*Печатается по решению Учёного совета
Института наук о Земле
Санкт-Петербургского государственного университета*

Булах А. Г., Золотарёв А. А., Кривовичев В. Г.
Б90 Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. — 132 с.

ISBN 978-5-288-05549-2

В монографии изложены основы представлений о минералах как природных химических соединениях кристаллической структуры и закономерностях изоморфизма. Рассмотрена методика и даны многочисленные примеры расчёта формул минералов и их минерального состава. Приведены классификация и типовые формулы для наиболее распространённых в природе минералов и атлас кристаллических структур главнейших из них.

Для геологов, химиков и студентов бакалавриата геологических специальностей университетов.

ББК 26.31

Научное издание

*Андрей Глебович Булах, Анатолий Александрович Золотарёв,
Владимир Герасимович Кривовичев*

СТРУКТУРА, ИЗОМОРФИЗМ, ФОРМУЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Редактор *Н. И. Сочивко*
Компьютерная верстка *Е. М. Воронковой*

Подписано в печать 22.09.14. Формат 60×84 ¹/₈.
Печать офсетная. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 15,35. Тираж 300 экз. Заказ 140
Издательство Санкт-Петербургского университета.
199004, С.-Петербург, В.О., 6-я линия, 11/21.
Тел./факс (812)328-44-22 E-mail: info@unipress.ru www.unipress.ru

Типография Издательства СПбГУ. 199061, С.-Петербург, Средний пр., 41.

ISBN 978-5-288-05549-2

© А. Г. Булах, А. А. Золотарёв,
В. Г. Кривовичев, 2014
© С.-Петербургский государственный
университет, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

К столетию со дня рождения профессора А. А. Кухаренко.....	3
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
1. КОНСТИТУЦИЯ МИНЕРАЛОВ.....	7
Элементарная ячейка.....	—
Типы химических связей.....	9
Типы кристаллических веществ.....	15
Плотнейшая упаковка.....	—
Координационное число.....	17
Усилия связи внутри координационного полиэдра.....	18
Способы изображения кристаллических структур.....	—
Типы кристаллических структур.....	19
Полиморфизм и политипия.....	—
2. АТЛАС СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ.....	22
Общие принципы построения атласа.....	—
Простые вещества.....	23
Сернистые соединения и их аналоги.....	25
Кислородные соединения.....	30
Галогениды.....	53
3. ЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАМЕЩЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ.....	56
Минералы постоянного и переменного состава.....	—
Межатомные химические замещения.....	—
Классификация явлений межатомных химических замещений.....	57
Кластерные химические замещения в структуре минерала.....	61
Смешанные кристаллы, или твёрдые растворы.....	62
Пределы химических замещений.....	—
4. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛА И ЗАПИСЬ ЕГО РЕЗУЛЬТАТОВ.....	64
Химический анализ минерала.....	—
Формы записи результатов анализа.....	65
Поправки на фтор, хлор, серу.....	67
5. ТИПЫ ФОРМУЛ И ПРИНЦИП ИХ РАСЧЁТА.....	69
Способы записи формул.....	—
Правила написания формул минералов.....	70
Идеальные структурно-химические формулы.....	—
Формула минерала по результатам конкретного анализа.....	—
Соотношение весовых процентов и коэффициентов в формуле.....	71
Методы перехода от весовых процентов к формуле минерала.....	72
Два простейших примера расчёта формул минерала.....	—

6. РАСЧЁТ ФОРМУЛ ПО ЧИСЛАМ АТОМОВ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ МИНЕРАЛА.....	75
Принципы вычислений.....	—
Примеры расчёта формул по числам атомов в элементарной ячейке.....	76
7. РАСЧЁТ ФОРМУЛ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ.....	80
Расчёт формул по кислороду.....	—
Пересчёты для минералов с F, Cl, S.....	82
Расчёт формул по части кислорода.....	—
Расчёт формул по общему числу катионов.....	83
Расчёт формул по части катионов.....	—
Расчёт формул по зарядам.....	85
8. РАСЧЁТ ФОРМУЛ ПО ЦИФРАМ МИКРОЗОНДОВЫХ АНАЛИЗОВ. СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ.....	88
Особенности пересчёта результатов микрозондового анализа.....	—
Примеры расчёта формул в руководствах, справочниках, пособиях.....	91
Сопоставление разных методов и компьютерные расчёты.....	—
9. МИНАЛЫ И ПРИЁМЫ РАСЧЁТА ИХ СОДЕРЖАНИЯ В МИНЕРАЛАХ.....	97
Расчёт содержания миналов с однотипными формулами.....	—
Расчёт содержания миналов с неоднотипными формулами.....	103
10. ГРАФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ.....	105
Типы диаграмм.....	—
Бинарные и тройные системы.....	—
11. КЛАССИФИКАЦИЯ, НАЗВАНИЯ И ВИДОВАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ МИНЕРАЛОВ.....	108
Классификационные подразделения и их иерархия.....	—
Видовые и межвидовые названия минералов.....	119
Правило использования индексов химических элементов.....	120
Правило доминирующей составной части.....	—
Правило доминирующей валентности.....	122
Правило доминирующего минала.....	123
Частные правила для отдельных групп минералов.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
ЛИТЕРАТУРА.....	128

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА А. А. КУХАРЕНКО

С 1961 г. по 1987 г., т.е. более четверти века, кафедру минералогии ЛГУ возглавлял ученик С. М. Курбатова, доктор геолого-минералогических наук, профессор Александр Александрович Кухаренко. Имя этого весьма одарённого человека, геолога и минералога большой эрудиции, блестящего педагога и учёного тесно связано с изучением редкометалльных месторождений Кольского полуострова и с историей открытия промышленных месторождений алмазов на Урале и в Якутии. А. А. Кухаренко пришёл на кафедру минералогии, имея за плечами суровый жизненный опыт и славные научные свершения.

Родился Александр Александрович 15 декабря 1914 г. в Москве. Рано оставшись сиротой, он вместе с сестрой в 1924 г. был определен в трудовую школу имени Карла Либкнехта для беспризорных в Ташкенте. В 1930 г. Александр Александрович возвратился в Москву, где по путёвке биржи труда был направлен в фабрично-заводское училище (ФЗУ), а в августе 1933 г. успешно выдержал вступительные экзамены на геолого-почвенно-географический факультет Ленинградского государственного университета.

С осени 1939 г. командир пехотного взвода А. А. Кухаренко участвовал в боях с финнами. После ранения и демобилизации в мае 1940 г. он возвратился во ВСЕГЕИ и одновременно поступил в аспирантуру на кафедру минералогии ЛГУ. Темой его диссертационной работы стало изучение минералогии и генезиса массива Африканды на Кольском полуострове.

В 1941 г. А. А. Кухаренко отправляется в Уральскую алмазную экспедицию. Сначала он работал в ней и других подразделениях Третьего главного геологического управления, затем — во ВСЕГЕИ. Эти планомерные работы под руководством А. П. Бурова завершились открытием промышленных россыпей алмазов на Урале. По результатам этих исследований Александр Александрович в 1944 г. защитил в Ленинградском государственном университете кандидатскую диссертацию.

А. А. Кухаренко — автор объемистой книги «Алмазы Урала» (1955), в основу которой легла его докторская диссертация.

Опыт минералога-шлиховика, накопившийся у А. А. Кухаренко при поисках алмазов на Урале, позволил ему быстро и безошибочно выявить аналогию пиропы в шлихах Н. Н. Сарсадских из Якутии с минералом из африканских кимберлитов. В дальнейшем «пироповый» метод помог Н. Н. Сарсадских определить район поиска, а Л. А. Попугаевой открыть здесь первую в России алмазоносную кимберлитовую трубку — «Зарницу». Результаты этой работы нашли отражение в книге Кухаренко «Минералогия россыпей» (1961) и составленного вместе с Н. Н. Трушковой цветного «Атласа минералов россыпей» (1961).

Работы на Урале, открытие алмазоносных кимберлитов в Якутии вновь вернули А. А. Кухаренко к карбонатитовым щёльно-ультраосновным массивам Кольского полуострова —



А. А. Кухаренко (1914–1993)

к Африканде, Ковдору, Вуори-Ярви и другим интрузиям этой магматической формации. И как итог — публикация фундаментальной монографии по геологии, петрологии, минералогии и геохимии этих образований (1965).

А. А. Кухаренко был прекрасным лектором и педагогом, воспитавшим громадное число специалистов в области геологии месторождений радиоактивных элементов и минералогии. Они помнят и гордятся тем, что были его учениками. Александр Александрович создал свою «Минералогию» и читал ее постоянно привлекая новейшие достижения в изучении явлений изоморфизма и данные по кристаллическим структурам минералов.

В 1976 г. Александр Александрович Кухаренко был избран почётным членом Всероссийского минералогического общества. В честь него назван новый минерал кухаренкоит-(Ce), открытый выпускником кафедры минералогии, профессором А. Н. Зайцевым (Zaitsev et al., 1996), затем московским минералогом профессором И. В. Пековым был найден второй минерал — кухаренкоит-(La) (Пеков и др. 2003).

Александр Александрович создал большой творческий коллектив кафедры минералогии, факультета, других научных и производственных учреждений, увлекая их сотрудников своей мыслью и спланивая примером своего трудолюбия.

Многие идеи А. А. Кухаренко — его видение минералогии как науки, роли и места преподавателя в подготовке минералогов — нашли свое отражение и развитие в монографиях, учебниках и учебных пособиях, опубликованных его учениками и последователями. Публикацией этой книги нам хотелось отдать должное цельности и глубине этого выдающегося геолога, минералога, кристаллографа и геохимика.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге рассмотрены основы учения о кристаллической структуре минералов, характере происходящих в них химических и структурно-химических замещений и приёмах представления состава минералов в виде формул. Как итог и в качестве примера дана структурно-химическая классификация минералов, намеренно ограниченная 363 наиболее распространёнными из более чем 4900, известных в природе, — так высвечены принципы систематизации, но не детали и противоречия.

Книга адресована широкому кругу учёных — геохимикам, минералогам, петрографам, специалистам-практикам, а также аспирантам и студентам. Последнее определяет стиль подачи материала — просто, но без упрощений, всесторонне, но без чрезмерной детализации и вместе с тем с многочисленными примерами практических, шаг за шагом, расчётов формул минералов разными методами. Цель книги — показать и проанализировать некоторые уже давно сложившиеся и повторяющиеся в научных исследованиях, практических, экспериментальных и учебных работах несовершенные и даже неверные способы расчёта и написания формул минералов и бездумного применения компьютерных программ для их вычисления. Подробно систематизированы явления химических и структурно-химических замещений (изоморфизма) в минералах, развиты представления о блочных (кластерных) замещениях. Вместе с тем в книге рассматриваются только наиболее распространённые и главные по своей массе минералы природы. Поэтому мы не выходим в новое всё расширяющееся поле кристаллохимии минералов с модульными структурами и не касаемся трансформационных переходов между такими минералами, хотя понимаем принципиальную важность этих новых открытий. Мы вводим в них читателя в самом конце книги, рассчитывая на пробуждение его собственной творческой инициативы.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 3.0.92.2010.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИНЫ, ИХ СИНОНИМЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Элементарная ячейка — минимальный объём кристаллической решётки минерала, полностью характеризующий её симметрию и химический состав

Параметры элементарной ячейки:

a_0 , b_0 , c_0 — длина рёбер элементарной ячейки, нм

α , β , γ — углы элементарной ячейки, град.

V_0 — объём элементарной ячейки, нм³

Формульная единица — одна формула минерала; количество вещества, отвечающее одной формуле минерала

z — число формульных единиц минерала (формул минерала) в его элементарной ячейке

Изоморфизм — замещение атомов и их кластеров в кристаллической решётке минерала другими атомами и кластерами без её коренного изменения

Минал — условное химическое соединение, набором которых можно формально описать химический состав минерала

Коэффициент в формуле минерала (кф) — число атомов химического элемента или комплекса атомов в формуле минерала

Формульный коэффициент (фк) — см.: коэффициент в формуле

Chemical substitution (англ.) — химические замещения в минерале, изоморфизм

Number of apfu (англ.) — число атомов на одну формулу, т. е. коэффициент в формуле минерала

Experimental formula (англ.) — формула с коэффициентами атомов, рассчитанными по результатам конкретного химического анализа минерала

Simplified formula (англ.) — формула, в которой атомы в одной структурной позиции записаны без коэффициентов, например (Zn,Fe,Mn)S.

1. КОНСТИТУЦИЯ МИНЕРАЛОВ

«Конституция, т. е. взаимосвязанные химический состав и структура, есть сущность каждого минерала: атомы, соединившиеся в соответствующую структуру, это и есть минерал — природное химическое вещество и физическое тело», — так раскрыл сущность этого понятия Д. П. Григорьев (1966).

Минералы одного и того же состава, но разной кристаллической структуры имеют различную конституцию. Так, например, алмаз и графит состоят из углерода, но имеют разную структуру. Это два различных минерала. Соответственно, различны и их свойства. Другие минералы могут иметь одинаковую кристаллическую структуру, но разный химический состав, например пары гематит Fe_2O_3 — корунд Al_2O_3 , касситерит SnO_2 — рутил TiO_2 . Такие соединения называются изоструктурными. Безусловно, свойства их различны.

Элементарная ячейка

Элементарной ячейкой называется минимальный по объёму параллелепипед в кристаллической решётке минерала, который, во-первых, полностью соответствует составу минерала, а во-вторых, позволяет построить весь кристалл простым его перемещением в трёх измерениях. Элементарную ячейку можно сравнить с кирпичом в стене, поскольку, повторяя её в пространстве, можно заполнить весь объём решётки.

При выборе элементарной ячейки пользуются определёнными правилами. Она должна обладать минимальным объёмом, а её симметрия — соответствовать симметрии кристаллической решётки. Если при этом имеется несколько вариантов для выбора, то надо выбрать такую элементарную ячейку, в которой число равных рёбер и углов между ними максимально, а количество прямых углов между рёбрами — наибольшее по сравнению с другими вариантами выбора ячейки.

Линейные размеры элементарной ячейки и углы между рёбрами являются параметрами элементарной ячейки. Они обозначаются латинскими буквами a_0 , b_0 , c_0 (соответственно координатным осям многогранников x , y , z), а углы между рёбрами — греческими буквами α , β , γ . Имеется 14 типов элементарных ячеек (рис. 1). В справочниках для элементарных ячеек любых веществ кроме параметров приводится число z . Оно показывает, сколько формульных единиц вещества содержится в его элементарной ячейке. Формульная единица в кристаллохимии — это количество вещества, соответствующее его формуле. Так, у кварца формульная единица есть SiO_2 , а число $z = 3$. У кристобалита формульная единица тоже SiO_2 , а $z = 8$. Значит, содержимое элементарной ячейки кварца есть Si_3O_6 , кристобалита — Si_8O_{16} .

Объём элементарной ячейки V_0 вычисляют по следующим формулам:

• кубическая сингония: $V_0 = a_0^3$; (1)

• тетрагональная сингония: $V_0 = a_0^2 c_0$; (2)

• гексагональная сингония: $V_0 = a_0^2 c_0 \sin 60 = 0,866 a_0^2 c_0$; (3)

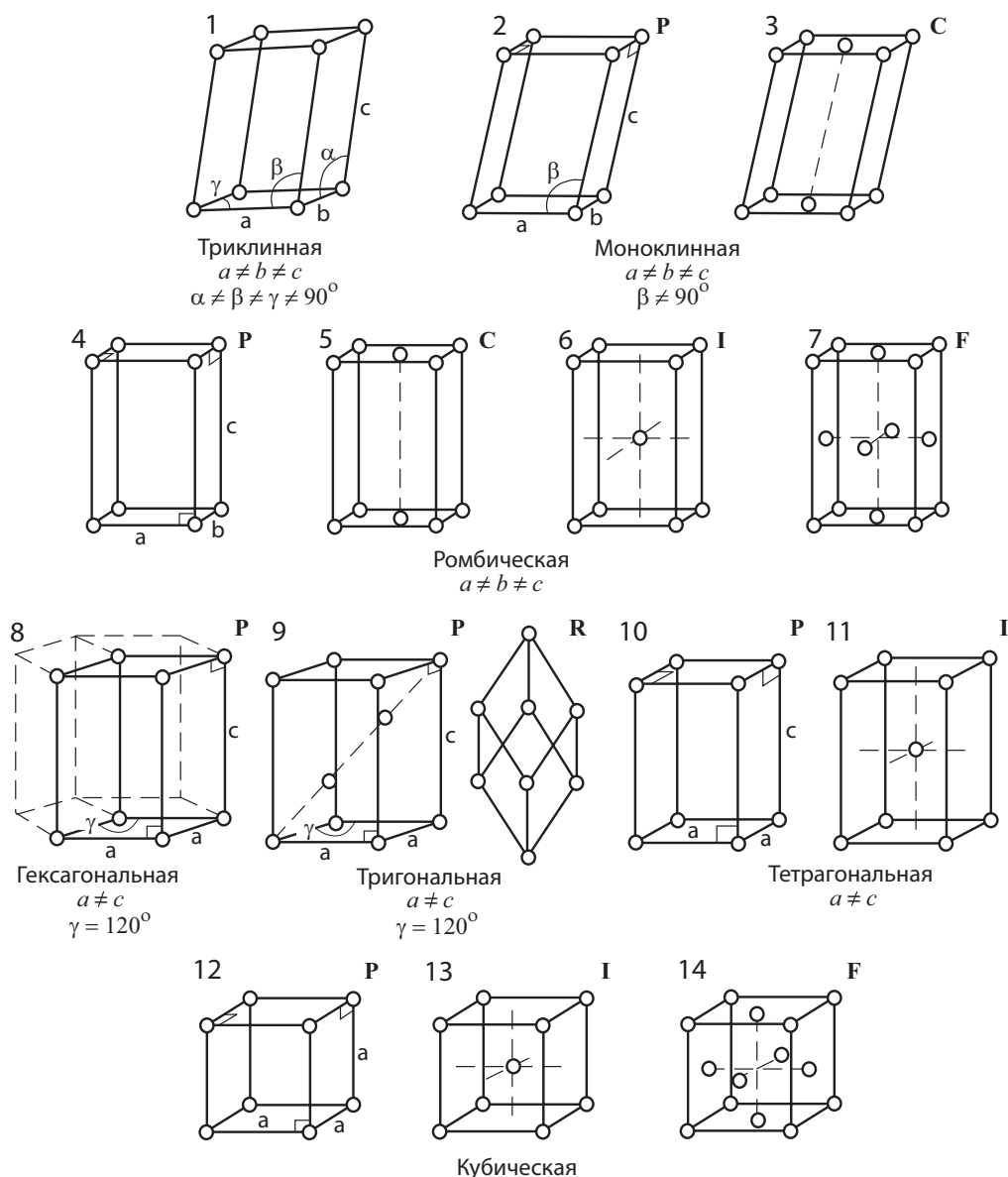


Рис. 1. Типы элементарных ячеек (P — примитивная, C — базоцентрированная, I — объемноцентрированная, F — гранецентрированная)

- ромбическая сингония: $V_0 = a_0 b_0 c_0$; (4)
- моноклиная сингония: $V_0 = a_0 b_0 c_0 \sin \beta$; (5)
- триклинная сингония:

$$V_0 = a_0 b_0 c_0 \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}. \quad (6)$$

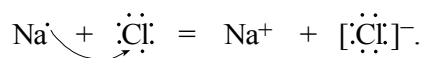
Общий состав элементарной ячейки минерала, его формула (формульная единица) и плотность взаимосвязаны. Покажем это для галита NaCl. Он кристаллизуется в кубической сингонии, изображение его элементарной ячейки приведено на рис. 2.

Сначала определим суммарное число ионов Na^+ и Cl^- в каждой элементарной ячейке кристалла NaCl. Как видно из рис. 2, каждый анион Cl^- , расположенный в вершине элементарной ячейки, принадлежит этой ячейке лишь на 1/8 (такой ион одновременно принадлежит восьми кубикам,

Ионная связь. Этот тип связи осуществляется за счёт электростатических сил, существующих между зарядами противоположного знака. Ионы образуются из атомов при переносе одного или нескольких электронов от одного атома к другому. Молекулы с ионным типом связи обычно образуются при соединении металлов, расположенных в крайней левой части периодической таблицы, с неметаллами, расположенными в конце каждого периода (исключая благородные газы).

Классическим примером минералов с ионным типом связи является галит, в котором ионы Na^+ и Cl^- образуют правильную трёхмерную структуру (рис. 2). При образовании ионов Na^+ из Na^0 и ионов Cl^- из Cl^0 атом натрия теряет электрон, а атом хлора его присоединяет. Благоприятные условия для такого переноса электрона и образования противоположно заряженных ионов создаются тогда, когда участвующие в этом процессе атомы сильно отличаются по своей способности притягивать электроны.

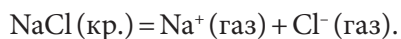
Пример с NaCl типичен для соединений с ионной связью. Эти соединения образованы атомами металлов с низкой энергией ионизации (т.е. энергией, затрачиваемой на отрыв электрона от нейтрального атома и превращение его в катион) и атомами неметаллов с высоким сродством к электрону (т.е. энергией, выделяемой при приобретении нейтральным атомом чужого электрона и превращении его в анион). Процесс образования молекулы NaCl можно записать следующим образом:



где точки — валентные электроны.

Образовавшиеся ионы во внешней оболочке имеют по восемь электронов, причем Na^+ приобретает электронную конфигурацию инертного газа неона ($1s^2 2s^2 2p^6$), а Cl^- — конфигурацию аргона ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

При образовании молекулы с ионной связью всегда выделяется энергия (это экзотермический процесс), поскольку образующееся соединение энергетически более устойчиво (имеет более низкую энергию), чем исходные вещества. Мера устойчивости ионного кристалла определяется *энергией кристаллической решётки* — энергией, необходимой для полного разделения 1 моля твёрдого вещества на 1 моль положительно заряженных ионов и 1 моль отрицательно заряженных ионов, удаленных друг от друга на бесконечно большое расстояние. Такой процесс для галита описывается уравнением



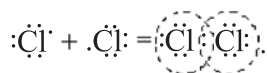
Чтобы представить себе этот процесс, вообразим, что изображенная на рис. 2 кристаллическая структура галита постепенно расширяется и расстояние между ионами увеличивается до тех пор, пока ионы не окажутся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Энергия кристаллической решётки галита составляет 785 кДж/моль. Это высокая энергия, и потому хлорид натрия представляет собой устойчивое вещество с высокой температурой плавления. В структуре кристалла галита (рис. 2) каждый ион натрия окружён шестью ближайшими соседями с зарядом противоположного знака — ионами хлора, а каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия. Силы притяжения между каждым ионом и его ближайшими соседями с зарядом противоположного знака обуславливают большую часть энергии, придающей устойчивость кристаллической решётке. Но помимо этих сил в кристаллической решётке действуют силы отталкивания между ионами одного знака, а также силы притяжения между далеко расположенными друг от друга ионами с разноименными зарядами. Энергия кристаллической решётки представляет собой результат суммирования всех электростатических взаимодействий между ионами кристалла. Ионы в кристаллическом веществе расположены таким образом, чтобы силы притяжения между ионами с зарядами противоположного знака были максимальными, а силы отталкивания между ионами одинакового знака — минимальными. Поэтому общая структура ионного кристалла зависит от зарядов ионов, из которых он образован, а также от относитель-

ных размеров этих ионов. Силы взаимодействия между ионами в ионных кристаллах обычно значительны, это обуславливает такие характерные свойства этих веществ, как хрупкость, высокая температура плавления.

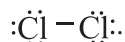
Металлическая связь. Этот тип связи характерен для самородных металлов (например, меди, железа, золота). Каждый атом в кристаллической решётке металла обычно имеет от восьми до двенадцати ближайших соседей, что характерно для плотноупакованных структур. У атомов металлов недостает валентных электронов для образования обычных ковалентных связей между всеми атомами. Можно предположить, что валентные электроны в металлах могут относительно свободно перемещаться по всей электронной структуре кристалла. Такая модель строения металлов позволяет считать, что в металлах атомы удерживаются вместе как единое целое электронами, распределёнными в пространстве между атомами. Несмотря на то, что электроны могут свободно перемещаться по орбиталям, которые простираются по всему металлу, в среднем они распределены равномерно по всей решётке. Химическая связь в металлах намного прочнее, чем межмолекулярная (вандерваальсова) связь, однако металлы значительно отличаются друг от друга по прочности металлической связи, что проявляется в таких их физических свойствах, как температура плавления и кипения. Например, в платине (температура плавления 1770 °С, температура кипения 3824 °С) металлическая связь очень прочная, а в цезии (температура плавления 29 °С, температура кипения 678 °С) — сравнительно слабая. Связь этого типа обуславливает такие типично металлические свойства, как высокая электропроводность, блеск, ковкость, непрозрачность.

Ковалентная связь. Этот тип связи возникает в результате обобществления электронов двумя атомами. Ковалентная связь типична для минералов, образованных при соединении элементов неметаллов друг с другом. Рассмотрим три варианта осуществления таких связей.

1. Простейшим примером соединения с ковалентной связью является молекула газообразного хлора (Cl₂), образование которой можно представить следующим образом:



В молекуле Cl₂ каждый атом хлора, обобществляя с другим атомом связывающую пару электронов, дополняет свою валентную оболочку до восьми электронов (октет) и таким образом приобретает электронную конфигурацию благородного газа аргона. Подобные схемы называются валентными (люисовыми) структурами молекул. При записи валентных структур принято каждую обобществляемую пару электронов изображать одной чёрточкой (валентным штрихом), неподелённую (необобществляемую) пару электронов — парой точек. Так, валентная структура молекулы хлора имеет вид



Как известно, валентность элемента в соединении определяется числом электронных пар, которые его атом образует с другим атомом для того, чтобы в своей валентной оболочке иметь 8 электронов. Поскольку для неметаллов число валентных электронов совпадает с номером группы элемента, можно предположить, что элементы группы VIIA для приобретения устойчивой оболочки соответствующего инертного газа должны образовывать одну ковалентную связь, элементы группы VIA — две ковалентные связи, элементы группы VA — три, а элементы группы IVA — четыре. Это предположение подтверждается на примере многих соединений. Так объясняют особенности состава соединений неметаллов, в которых преобладает ковалентный тип связи.

Образование общей электронной пары соответствует одной ковалентной связи, например H–Cl. Во многих молекулах атомы приобретают октет электронов, обобществляя больше одной пары электронов. Если атомы образуют две общие электронные пары, в валентной структуре молекулы ставят две чёрточки между ними, так изображается двойная связь (O=C=O). Тройная связь соответствует образованию трёх общих электронных пар (N≡N).

Поскольку ковалентная связь возникает в результате обобществления атомами электронов, электронная плотность между ядрами возрастает. Увеличение электронной плотности происходит в результате того, что валентная орбиталь одного атома проникает в валентную орбиталь другого атома, или, как говорят, перекрывается с ней. Орбитали таким образом частично занимают некий общий объём пространства.

Типичным примером с ковалентным типом связи является алмаз. В этом минерале каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами углерода. Для образования связей атом углерода может использовать свои валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали. Три $2p$ -орбитали атома углерода направлены вдоль осей x , y и z (рис. 3), а $2s$ -орбиталь обладает сферической симметрией. Поэтому электроны на этих четырёх орбиталях не могут участвовать в построении четырёх эквивалентных (равных по энергии) связей между четырьмя атомами углерода.

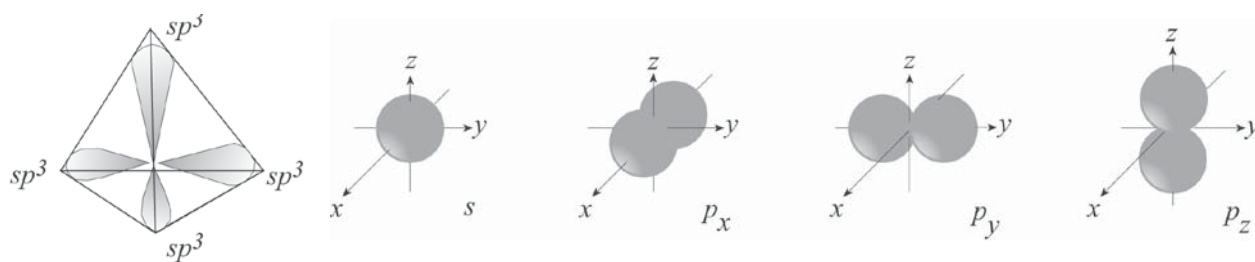
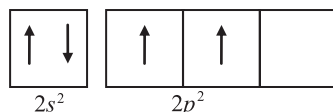
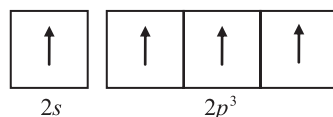


Рис. 3. Образование четырёх sp^3 -гибридных орбиталей

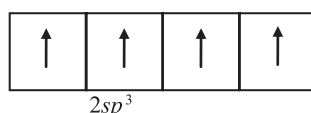
Орбитальная диаграмма, соответствующая электронной конфигурации основного состояния атома углерода, имеет вид



Отметим, что в основном состоянии атом углерода может образовывать не более двух связей с другими атомами, поскольку располагает всего двумя неспаренными электронами. Чтобы объяснить его способность образовывать четыре связи, предположим, что один из двух s -электронов переходит («промотируется») на вакантную $2p$ -орбиталь:



Поскольку электроны на $2p$ -орбиталях имеют более высокую энергию, чем на $2s$ -орбиталях, переход электрона требует затраты энергии. В результате этого происходит усреднение энергий электронов на всех четырёх орбиталях, причём их суммарная энергия равна энергии исходного набора орбиталей. Образуются четыре эквивалентные по энергии орбитали, называемые гибридными. Они направлены к вершинам правильного тетраэдра (рис. 3). Так как они образованы одной $2s$ - и тремя $2p$ -орбиталями, их обозначают как sp^3 -гибридные орбитали (индекс 3 указывает относительные вклады s - и p -орбиталей, а не число находящихся на них электронов). Схематически они изображаются орбитальной диаграммой:



Гибридизация способствует лучшему перекрытию орбиталей, потому что гибридные орбитали простираются на большее расстояние от ядра. На рис. 4 показаны наиболее важные комбинации гибридных орбиталей в разных атомах и их геометрическое расположение в пространстве.

Введение представлений о гибридных орбиталях позволяет построить удобную модель, согласно которой электроны локализуются в области между двумя атомами.

Применим представления о гибридизации к графиту — другой полиморфной модификации углерода. Плоское расположение трёх связей вокруг каждого атома углерода в графите заставляет предположить, что атом С использует для связывания с другими атомами углерода набор sp^2 -гибридных орбиталей (рис. 4). Результирующая электронная плотность сконцентрирована симметрично между ядрами атомов углерода вдоль соединяющей их прямой. Связи такого типа называются σ -связями.

Три электронные пары вокруг каждого атома углерода, расположенные на sp^2 -гибридных орбиталях, образуют три σ -связи в одной плоскости. Кроме них каждый атом углерода имеет еще электрон на $2p$ -орбитали, перпендикулярной плоскости. Эти p -орбитали около каждого атома углерода (рис. 5) имеют перекрытие друг с другом, в результате которого образуется еще одна ковалентная связь С–С. Таким образом, каждый атом углерода в графите окружён октетом электронов. Связь С–С в отличие от σ -связей является результатом концентрации электронной плотности ниже и выше плоскости σ -связей. Связь подобного типа называется π -связью.

Таким образом, основной особенностью соединений с ковалентным типом связи является объединение электронов атома с другими атомами в кристаллической структуре только через неспаренные электроны и лишь в некоторых определённых направлениях, т. е. связи являются направленными. Атомы, связанные ковалентно, имеют сложную конфигурацию, которая зависит от числа и расположения валентных связей. Отсюда следует, что число ближайших соседей в гомополярных решётках определяется числом и расположением валентных связей.

2. Рассмотренные предельные типы связи — чисто ионная и чисто ковалентная (гомополярная) — в кристаллах осуществляются достаточно редко. Чаще всего связь носит промежуточный характер между ионной и атомной. Образно это можно представить так: спаренные по типу ковалентной связи электроны (например, в HF) смещены к одному из атомов (обладающему большей электроотрицательностью), но не настолько сильно, чтобы электрон мог войти в электронную оболочку этого атома, что необходимо для образования ионной связи. Промежуточная связь типична для ряда комплексных ионов, например $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$; характерна она и для многих соединений металлов с S и As. Её называют донорно-акцепторной связью.

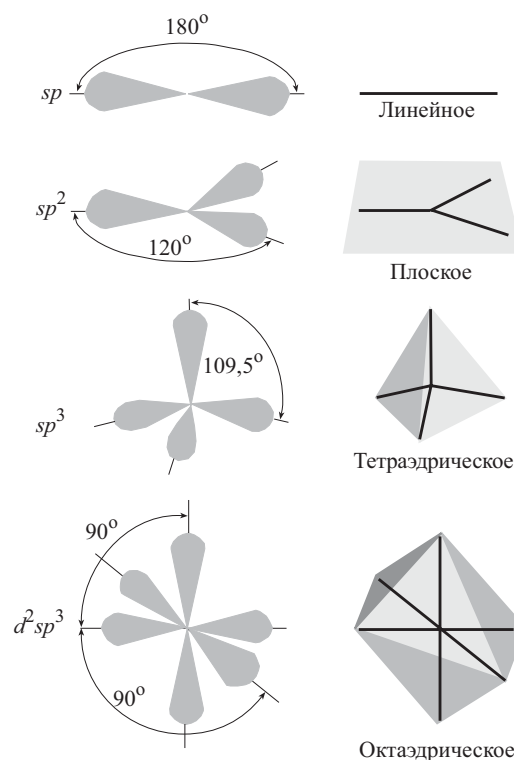


Рис. 4. Пространственное расположение гибридных орбиталей различного типа

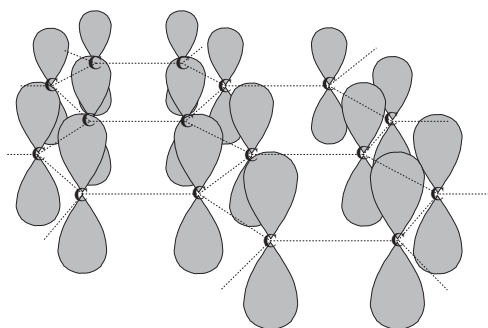


Рис. 5. Ориентация σ - (пунктир) и π -связей (гантели) в графите

3. Некоторые особенности донорно-акцепторной связи рассмотрим на примере сернистых соединений металлов, находящихся в побочных подгруппах периодической системы Д. И. Менделеева.

Вначале остановимся на особенностях донорно-акцепторной связи в халькозине Cu_2S . Атом меди имеет строение двух внешних электронных оболочек $3s^23p^63d^{10}4s^1$. Чтобы приобрести энергетически более устойчивую конфигурацию криптона ($3s^23p^63d^{10}4s^24p^6$), атому меди необходимо получить «взаимы» недостающие ему во внешней оболочке семь электронов. Мысленно это можно описать такой схемой. Сначала два атома меди «отдают» атому серы по одному валентному электрону и приобретают конфигурацию $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$. В результате с последней оболочки у двух атомов меди исчезает по одному электрону, а атомы серы, приобретая эти два электрона, становятся анионом S^{2-} с устойчивой 8-электронной оболочкой атома аргона. Затем, при образовании халькозина, катионы меди окружают себя четырьмя анионами серы и от каждого из них по паре электронов (4 аниона серы \times 2 электрона) временно переходят на пустую внешнюю оболочку Cu^+ и оказываются общими для S^{2-} и Cu^+ . В оболочке меди создается электронная конфигурация благородного газа криптона (18 + 8 электронов).

В этом примере сера является донором электронов, роль акцептора играет медь. Как видим, донорно-акцепторная связь между катионами и анионами в сульфидах носит промежуточный характер между ионной, ковалентной и металлической связями, поскольку электроны «принадлежат» атомам нескольких элементов. Чем больше таких обобществленных электронов, тем сильнее выражена «металличность» связи. Именно особенности донорно-акцепторной связи определяют основные свойства сернистых соединений, большинство из которых являются минералами непрозрачными, с металлическим или полуметаллическим блеском, обнаруживают электропроводность, а иногда — ковкость и магнитные свойства. Доля металличности связи в сульфидах зависит в первую очередь от числа «кочующих» электронных пар, приходящихся на стехиометрическую формулу минерала. Так, в халькозине Cu_2S в донорно-акцепторной связи вокруг каждого катиона меди участвуют 4 пары электронов, а всего в расчете на «молекулу» Cu_2S приходится 16 электронов (8 + 8).

В качестве второго примера рассмотрим сфалерит ZnS . Атом цинка имеет следующее распределение электронов на двух внешних оболочках: $3s^23p^63d^{10}4s^2$. После «передачи» двух электронов ($4s^2$) атому серы возникает катион Zn^{2+} с незаполненной оболочкой ($3s^23p^63d^{10}$). Для построения устойчивой 8-электронной оболочки по типу криптона катион цинка нуждается в четырёх парах электронов. Для этого он окружает себя четырьмя анионами серы, и, следовательно, число электронов, участвующих в донорно-акцепторной связи, становится равным 8 (в расчете на одну «молекулу» сфалерита ZnS), т. е. вдвое меньше, чем в халькозине. Поэтому по физическим свойствам сфалерит резко отличается от халькозина: имеет не металлический, а алмазный блеск, часто прозрачен, не ковок, но электропроводен.

Третий пример — минерал галенит PbS . Строение внешних электронных оболочек атома свинца: $4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}5f^06s^26p^2$. На предпоследней (пятой) оболочке атома свинца отсутствуют 14 электронов ($5f^0$), энергия которых близка к энергии электронов в состояниях $6s$ и $6p$. Катион Pb^{2+} ($5s^25p^65d^{10}5f^06s^2$) стремится заполнить этот слой, создать какое-то подобие устойчивой 32-электронной оболочки по типу радона ($5s^25p^65d^{10}5f^{14}$). Недостающие для этого 12 электронов (шесть пар) он заимствует у серы, окружая себя шестью анионами S^{2-} . Суммарное число электронов в двух валентных слоях равно 14, а всего во внешних оболочках — 32. Таким образом, в галените в донорно-акцепторной связи участвуют 12 электронов (на «молекулу» галенита), т. е. меньше, чем в халькозине, но больше, чем в сфалерите, и доля металличности связи в нём должна иметь промежуточное значение. Действительно, по физическим свойствам этот минерал занимает промежуточное положение между халькозином и сфалеритом. Он не ковок, менее электропроводен и теплопроводен, чем халькозин. По сравнению со сфалеритом галенит непрозрачен, имеет металлический блеск.

Межмолекулярная (вандерваальсова) связь. Как известно, межмолекулярные связи образуются в основном за счёт остаточных электростатических сил, возникающих из-за неравномерного (дипольного) распределения зарядов в молекуле. Классическим примером является сера ромбической модификации. Её пространственная решётка состоит из группировок $[S_8]^0$. Внутри между атомами осуществляется ковалентная связь, между группировками («молекулами») — остаточная. Восьмерные кольца собраны в колонки, которые ориентированы по-разному по отношению друг к другу. В целом между кольцами и их колонками связи слабые. И как следствие — кристаллы серы легко раскалываются (они хрупкие), имеют низкую твёрдость, плохую электропроводность, малую температуру плавления. Другой пример — природные парафины. Их кристаллические решётки построены из молекул и цепочек углеводородного состава, связанных остаточными силами.

Типы кристаллических веществ

Можно условно выделить три крайних типа кристаллических веществ:

- 1) вещества с кристаллическими решётками атомарного трёхмерного строения (в наших примерах это алмаз, кварц, корунд, сфалерит, кальцит, оливин и др.);
- 2) молекулярные кристаллы, кристаллическая решётка которых состоит из молекулярных блоков, скреплённых между собой остаточными силами связи (сера, твёрдые природные парафины и др.);
- 3) квазикристаллы (двумерные, «плёночные», кристаллы) известны в технике, в природе установлен один такой минерал. Вероятно, квазикристаллы в их наноформе играют значительную роль в природе как начало формирования трёхмерного кристалла на поверхности более ранних минеральных индивидов, но это явление ещё не изучено.

Плотнейшая упаковка

Для образного описания кристаллических структур широко используется модель, построенная из плотноупакованных сфер (шаров) одинакового размера. В ней в одном плоском слое каждый шар окружён шестью другими шарами (рис. 6). Для получения максимально плотной упаковки каждый шар во втором слое следует поместить так, чтобы все они находились в углублениях между шарами первого слоя. Существует несколько вариантов такой укладки, в результате получаются модели разной симметрии — гексагональной и кубической (рис. 6, 7).

На рис. 8 изображены плотноупакованные структуры в такой перспективе, которая позволяет лучше разглядеть элементарную ячейку. В структурах у каждого шара по двенадцать ближайших соседей (иначе — координационное число каждого шара равно 12). При плотнейшей укладке шаров между ними сохраняются пустоты, сами же шары занимают лишь 74 % всего объёма модели.

Какова же форма пустот между шарами? В одном слое промежутки между шарами имеют форму сферического треугольника. Если сверху такая пустота прикрывается шаром следующего слоя, она оказывается окружённой четырьмя шарами. Если теперь соединить центры шаров, получится тетраэдр, такую пустоту называют тетраэдрической. Когда пустота прикрывается сверху не одним, а тремя шарами, она находится между шестью шарами, и её называют октаэдрической.

Если общее число шаров, образующих плотнейшую упаковку, принять за n , то число октаэдрических пустот будет равно n , а тетраэдрических — $2n$. Будь заполнены все пустоты, все вещества имели бы состав, подчиняющийся единой формуле $X_n Y_{2n} Z_n$. В природе не так. Во-первых, размеры одних атомов малы для размещения их между равновеликими шарами, других — наоборот велики. Во-вторых, число заселяемых пустот зависит от характера химических связей и от валентностей

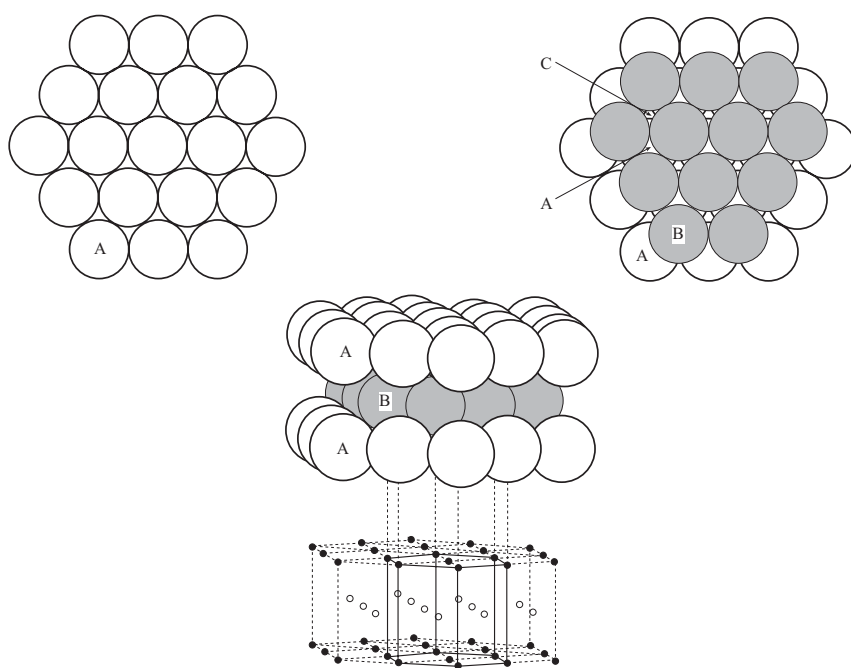


Рис. 6. Гексагональная плотнейшая упаковка

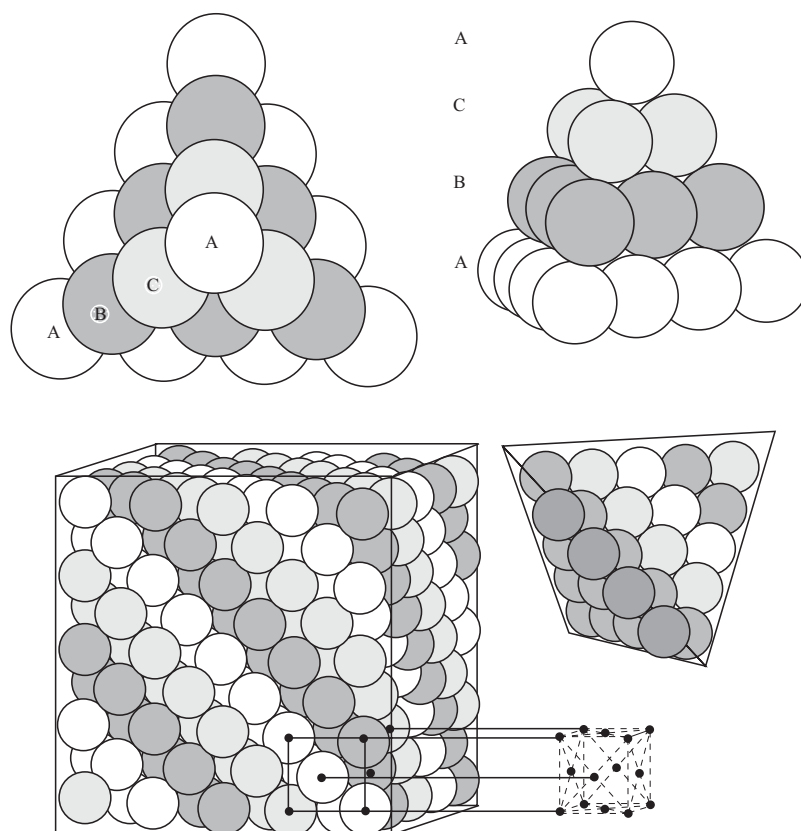


Рис. 7. Кубическая плотнейшая упаковка

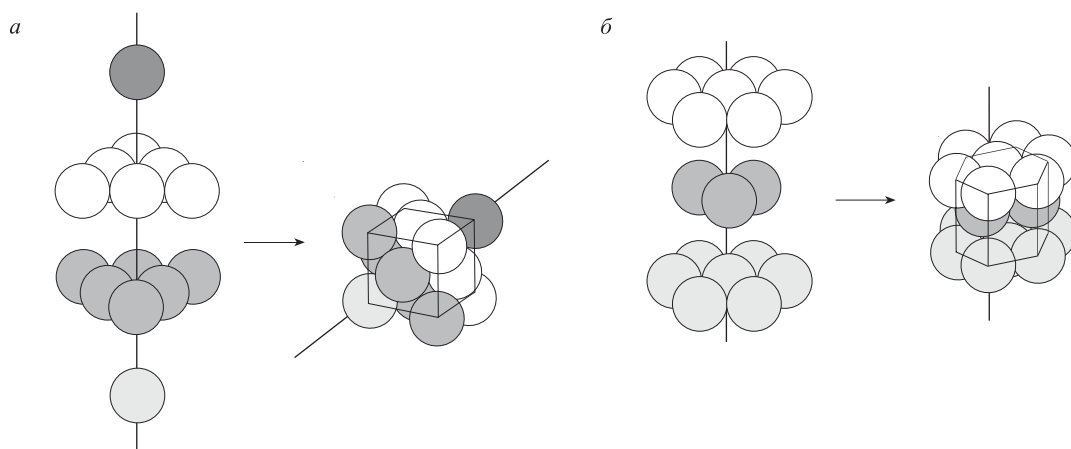


Рис. 8. Выделение элементарной ячейки в структурах с кубической (а) и гексагональной (б) плотнейшей упаковкой

атомов. В-третьих, набор атомов, соединяющихся в единую кристаллическую решётку, задаётся геохимической обстановкой образования данного вещества, а в ней могут быть атомы, геометрически совместимые друг с другом в кристаллической решётке минерала. Реально получается, что вещества, построенных по идеальной модели плотнейшей упаковки, в природе ничтожно мало.

Наиболее просто описываются структуры, в которых заселены все пустоты того или иного типа. Такую структуру имеет галит NaCl . В нём крупные анионы хлора образуют плотную кубическую упаковку, а катионы натрия занимают все октаэдрические пустоты, но атомы натрия велики для этих пустот, они как бы раздвигают атомы хлора. Структура NaCl электронейтральна, поскольку число октаэдрических пустот (в них находятся ионы Na^+) равно числу шаров (ионов Cl^-), т. е. соотношение занятых пустот и числа шаров равно единице.

Структура Li_2O представляет собой упаковку крупных атомов кислорода, расположенных по закону плотнейшей кубической упаковки (см. рис. 7). В ней все тетраэдрические пустоты «заселены» катионами лития (число шаров равно n , а число тетраэдрических пустот $2n$). Иное строение имеет корунд Al_2O_3 . Основу его структуры составляет почти идеальная плотнейшая гексагональная упаковка ионов кислорода (см. рис. 6). Катионы алюминия располагаются в октаэдрических пустотах, причём заполняют они только $2/3$ от общего числа этих позиций, поскольку отношение валентностей ионов алюминия и кислорода равно $3/2$, т. е. для соблюдения электронейтральности решётки корунда $1/3$ октаэдрических пустот должна быть свободной. В одном слое структуры корунда свободные и «заселённые» пустоты образуют характерный гексагональный узор.

Координационное число

Координационное число — это число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в структуре кристалла. Так, координационное число Na^+ в галите равно 6 (катион натрия располагается в октаэдрической пустоте), координационное число алюминия в корунде также равно 6. Координационное число атомов Au в самородном золоте, имеющем структуру плотнейшей кубической упаковки, равно 12 (центры соседних атомов Au располагаются по вершинам правильного кубооктаэдра). В кристаллических структурах минералов наиболее обычны координационные числа, равные 3, 4, 6, 8 и 12, реже 2, 5 и др.

Координационное число является очень важной характеристикой атомов. Оно обусловлено типом химической связи и соотношением размеров атомов (ионов) в кристаллических структурах минералов. В решётках с ионным типом связи координационное число определяется, главным образом, соотношением радиусов катионов и анионов. В наиболее устойчивых структурах каждый катион